

FUNKCIONALIZACIJA PAPIRJA Z MIKROKAPSULIRANIMI ETERIČNIMI OLJI

FUNCTIONALISATION OF PAPER WITH MICROENCAPSULATED ESSENTIAL OILS

Boštjan ŠUMIGA¹, Barbara ŠUMIGA², Bojana BOH PODGORNIK¹

IZVLEČEK

Z izdelavo mikrokapsul lahko dosežemo zaščito eteričnih olj na mikro-nivoju in njihovo uporabo v papirni industriji s funkcionalnostjo odišavljenosti, protimikrobnosti ali drugih zelenih lastnosti. Prispevek opisuje rezultate lastnih raziskav in razvoja dveh tehnologij mikrokapsuliranja eteričnih olj za uporabo v papirni industriji. Za šest eteričnih olj z znanimi protimikrobnimi učinki smo modificirali in optimizirali tehniki mikrokapsuliranja s kompleksno koacervacijo in *in situ* polimerizacijo. Mikrokapsule smo aplicirali na dva načina, z vgrajevanjem v papirno snov in s površinskim klejenjem/premazovanjem na površino papirja. Ovrednotili smo morfološke in funkcionalne lastnosti izdelanih papirjev. Rezultati so pokazali kontrolirano sproščanje eteričnih olj s pritiskom in ustvarjanje odišavljenosti oz. protimikrobnosti funkcionalnih papirjev.

Ključne besede: funkcionalizacija, papir, mikrokapsule, eterična olja, kontrolirano sproščanje, protimikrobnost, odišavljenost

ABSTRACT

By producing microcapsules, essential oils can be protected on the micro-level, and used in the paper industry with the functionalities of fragrance, antimicrobial activity or other desired properties. This paper describes the results of our own research, and the development of two technologies for the microencapsulation of essential oils for application in the paper industry. For six essential oils with known antimicrobial effects, complex coacervation and *in situ* polymerisation microencapsulation techniques were modified and optimised. Microcapsules were applied in two ways, by incorporation into the paper pulp, and by sizing/coating on the surface of the paper. Morphological and functional properties of the produced papers were evaluated. The results showed the controlled pressure-sensitive release of essential oils, and the creation of a fragrance and antimicrobial effects of functional papers.

Keywords: functionalisation, paper, microcapsules, essential oils, controlled release, antimicrobial, fragrances

1 UVOD

Papir je cenovno ugoden material z obnovljivimi lastnostmi, ki se proizvaja v velikih količinah. Z uporabo tehnologij mikrokapsuliranja je možno papir oplemenititi z različnimi funkcionalnostmi. Gre za tehnologije z visoko dodano vrednostjo in veliko možnosti uporabe. Lastnosti eteričnih olj ne omogočajo neposredne uporabe na papirju. Z zaščito na mikro-nivoju - izdelavo mikrokapsul - lahko dosežemo njihovo uporabo v papirni industriji s funkcionalnostjo odišavljenosti, protimikrobnosti ali drugih zelenih lastnosti.

Mikrokapsuliranje je tehnologija obdajanja majhnih delcev fino zmlatih trdnih snovi, kapljic tekočin ali plinskih komponent z zaščitno membrano/ovojem - steno mikrokapsul [1, 2]. Prvi zapisi o mikrokapsuliranju segajo v sredino 20. stoletja, ko sta Green in Schleicher [3] patentirala uporabo mikrokapsuliranih barvil za samokopirni papir (carbonless copy paper). Od začetkov raziskav do industrializacije prvega proizvoda z mikrokapsulami, to je komercialno imevanega NCR samokopirnega papirja, je minilo približno devet let, kar nakazuje na zahtevnost tehnologije in njeno visoko dodano vrednost. Mikrokapsule so levko barvili v jedru za NCR samokopirni papir so bile prvi in do danes še vedno

količinsko največji komercialni proizvod tehnologije mikrokapsuliranja. Že od prvih začetkov se tehnologije mikrokapsuliranja stalno izboljšujejo, spreminjajo in prilagajajo za različne namene in uporabe, okarakterizirane z intenzivno rastjo patentiranih aplikacij, katerim v preteklih treh desetletjih eksponentno sledijo tudi znanstvene publikacije. Slednje nakazuje vedno večji interes akademske sfere za tehnologije mikrokapsuliranja, konstantno industrijsko inovativnost in uporabnost. Glavni razlogi za mikrokapsuliranje oziroma mikropakiranje materialov so: ločevanje (deaktivacija) reaktivnih komponent v zmesih, zaščita pred dejavniki okolja, pretvorba tekočin ali lepljivih trdnin v prah, maskiranje neprijetnega vonja ali okusa, kontrolirano, trajno ali časovno načrtovano sproščanje, ciljno usmerjanje aktivnih komponent k specifičnim mestom učinkovanja, ter zagotavljanje delno prepustnih membran za kontroliran transport ali ločevanje molekul.

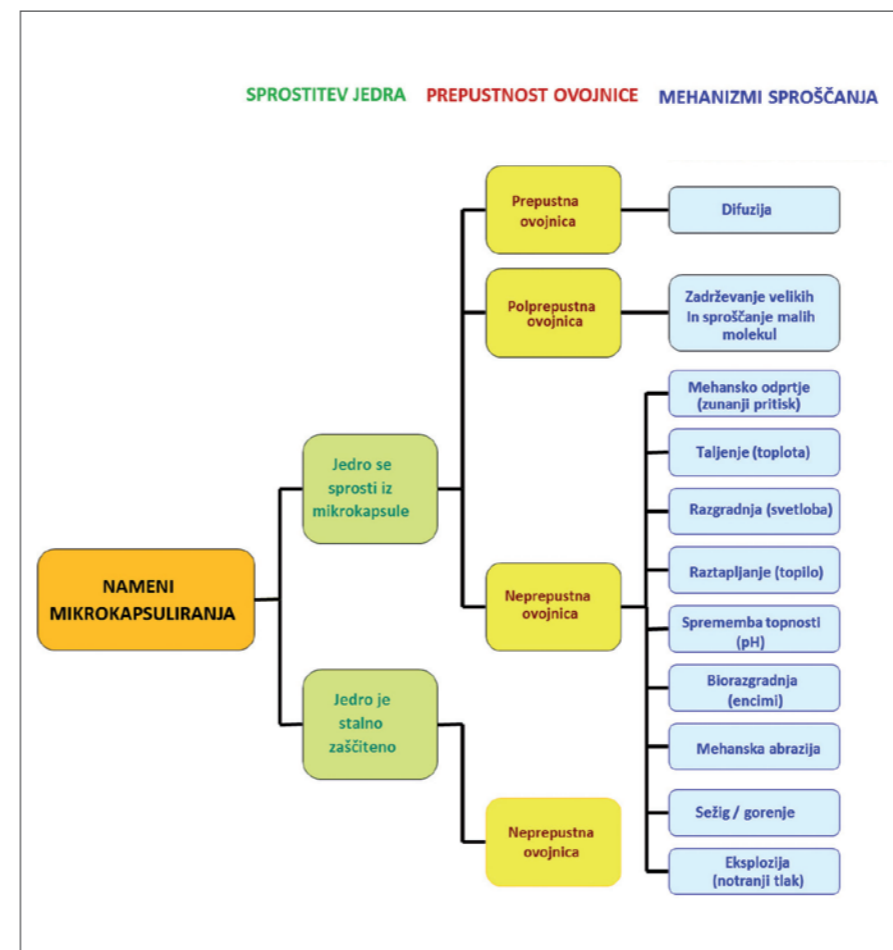
Mikrokapsule so delci mikronskih dimenzij, sestavljeni iz jedra (*core material*, *active agent*, *internal phase*) in stene ali ovojnice (*wall*, *shell*, *coating*). Lahko so različnih oblik in struktur: pravih sferičnih ali nepravilnih oblik, z enojedro ali večjedro zgradbo. Najznačilnejši sta tako imenovana struktura jedro-stena (*core-shell*) in struktura matriksa (*ma-*

trix structure). Jedrni material se lahko sprosti iz mikrokapsul na različne načine. Običajno se način sproščanja načrtuje vnaprej in je predvsem odvisen od namena mikrokapsuliranja. Analiza več sto patentnih dokumentov [4, 5] je razkrila, da je prvi razvit in še vedno najpogosteje uporabljen mehanizem sproščanja mehansko odprtje, ko pod zunanjim pritiskom stena mikrokapsule počni in sprosti jedrni material. Klasifikacija mehanizmov sproščanja, zasnovana glede na lastnosti stene, je predstavljena na sliki 1.

Zanimiv jedrni material za mikrokapsule predstavljajo eterična olja, ki so hlapne v olju topne snovi, pridobljene večinoma iz rastlin. Uporabljajo se predvsem v kozmetiki, prehrani, aromaterapiji in v zadnjih letih kot naravna protimikrobna sredstva. Predvsem zaradi hlapnosti in tekoče oblike jih ni možno neposredno uporabiti/aplicirati, kar pa lahko omogoči uporaba tehnologij mikrokapsuliranja.

Naš cilj in namen raziskave je bil izdelati papir s funkcionalnimi lastnostmi z uporabo eteričnih olj in tehnologij mikrokapsuliranja v naslednjih korakih:

- ▶ izbor in optimizacija tehnik mikrokapsuliranja eteričnih olj,
- ▶ izbor tehnik apliciranja na papir,
- ▶ ovrednotenje funkcionalnih lastnosti.



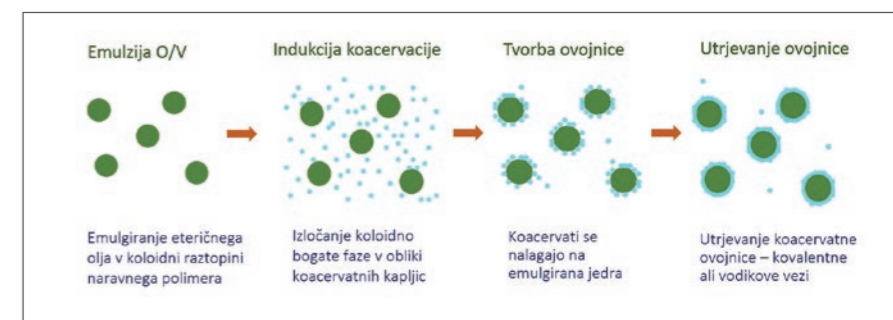
Slika 1: Klasifikacija mehanizmov sproščanja jedra iz mikrokapsul
Figure 1: Classification of release mechanisms from the core of microcapsules

EKSPERIMENTALNI DEL

Za izdelavo mikrokapsul z eteričnimi olji zelenih velikosti smo izbrali dve tehnologiji mikrokapsuliranja, ki spadata pod kemijske postopke mikrokapsuliranja: koacervacijo in *in situ* polimerizacijo. Uporabili smo šest eteričnih olj: limonske trave (*Cymbopogon citratus*), čajevca (*Melaleuca alternifolia*), sivke (*Lavandula angustifolia*), rožmarina (*Rosmarinus officinalis*), evkaliptusa (*Eucalyptus globulus*) in žajblja (*Salvia officinalis*).

Izdelava mikrokapsul po postopku kompleksne koacervacije želatine in gumi arabike

Koacervacija je proces, pri katerem se v koloidnem sistemu izloči s koloidom bogata faza - koacervat. V postopku izdelave mikrokapsul najprej v vodi emulgiramo hidrofolbno učinkovino (npr. eterično olje), nato pa koacervacijo sprožimo z dodatki, ki povzročijo tanjšanje hidratijskega ovoja makromolekularnega koloida, na primer z dodatkom soli, dodajanjem topila, spremembo pH ali dodajanjem nasprotno nabitega polimera. Pri tem se koloidno bogata faza v obliki amorfnih tekočih koacervatnih kapljic začne nalagati na oljna jedra; združi se v homogen koacervatni sloj, ki popolnoma obda jedra in tvori ovojnico mikrokapsul. Koacervatne ovojnice mikrokapsul lahko utrdimo z zamreževanjem, ki tvorijo kova-



Slika 2: Glavne faze v postopku mikrokapsuliranja s koacervacijo
Figure 2: Main phases in the process of microencapsulation by coacervation

lentne vezi (aldehidi, ketoni, encimi) ali z utrjevali, ki učinkujejo s tvorbo vodikovih vezi (naravne polikislone ali polifenoli) – slika 2.

V naši raziskavi smo eterično olje mikrokapsulirali po postopku kompleksne koacervacije želatine in gumi arabike - dveh naravnih makromolekularnih koloidov, ki pri natančno uravnani pH vrednosti koacervirata zaradi nasprotnega naboja. Nabrekanje želatine v destilirani vodi je potekalo 1 uro pri sobni temperaturi. V reaktorski posodi s turbinskim mešalom smo po segrevanju na 50°C v vodno raztopino želatine fazo emulgirali eterično olje (T=50°C, 600 obr/min, 30 min). Dodali smo vodno raztopino gumi arabike (T=50°C, 800 obr/min). Koacervacijo smo sprožili z razredčevanjem z vodo in

z uravnavo pH vrednosti z dodajanjem očetne kisline do pH=3,9. Obdajanje oljnih jeder s koacervatnimi kapljicami smo vzdrževali 2 uri (T=50°C, 600 obr/min). Po ohlajanju do sobne temperature (1°C/min, 600 obr/min) smo za utrjevanje ovojnice uporabili glutaraldehid ali kostanjev tanin in postopek zaključili po 2 urah mešanja.

Izdelava mikrokapsul po postopku *in situ* polimerizacije

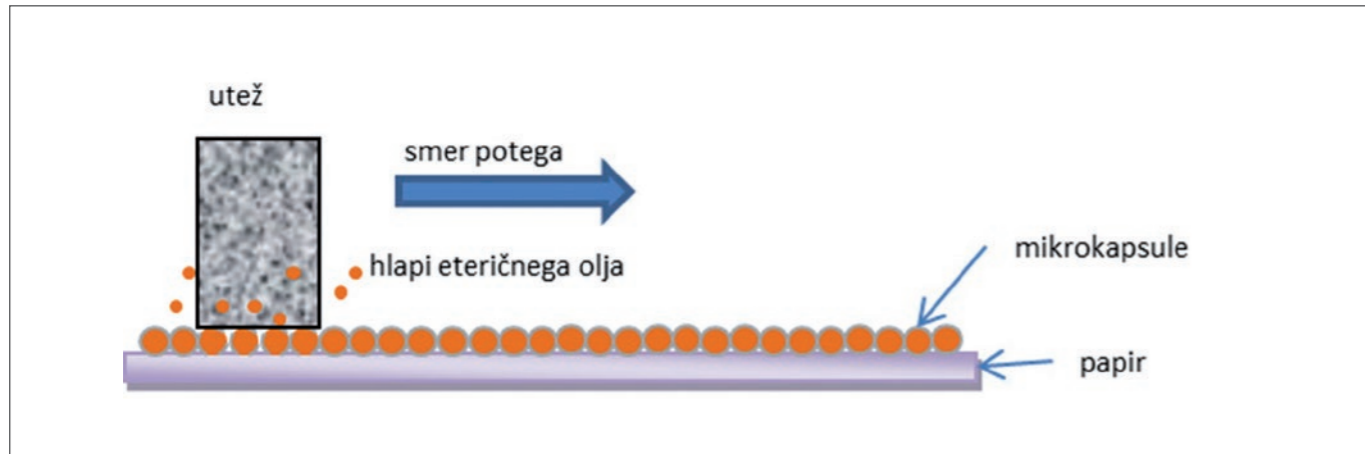
In situ polimerizacija (ISP) spada v skupino polimerizacijskih postopkov mikrokapsuliranja, kjer monomeri polimerizirajo okoli kapljic v emulziji in naredijo trdno polimerno steno. Najpogosteje se uporabljajo monomeri oz. predkondenzati melaminske smole, značilna je dodatna prisotnost modifikatorja, brez katerega tvorba mikrokapsul ne bi bila mogoča. Za pripravo ISP mikrokapsul z eteričnimi olji v jedru smo uporabili lasten laboratorijski reaktorski sistem, opremljen z ogrevalno/hladilnim sistemom, 1000 ml reaktorsko posodo in Heidolph mešalom z nastavljivo hitrostjo 0–2000 obr./min. Postopek je potekal po naslednjih korakih: (a) priprava vodne raztopine modifikatorja, (b) emulgiranje eteričnih olj in tvorba emulzije olja v vodi, (c) dodajanje melaminskega predkondenzata za tvorbo stene, (d) segrevanje in polimerizacija pri povišani temperaturi (70–80°C), približno eno uro, (e) hlajenje in zaključek reakcije.

Vgrajevanje in nanos mikrokapsul v na papir ter mehanska aktivacija

Za vgrajevanje mikrokapsul v papir smo suspenzije mikrokapsul v laboratoriju umešali v papirno snov in iz nje izdelali papir z uporabo laboratorijskega oblikovalnika listov (Metoda Rapid-Köthen ISO 5269-2). Dodali smo 5 % in 10 % mikrokapsul.

Za nanos na papir je bil uporabljen laboratorijski premazovalnik s palico (K Control Coater, RK PrintCoat Instruments Ltd.). Nanos je bil dosežen v obsegu od 2 do 30 g/m².

Mehansko aktivacijo mikrokapsul smo izvedli z uporabo testa s potegom uteži, ki je predstavljen na sliki 3. Uporabili smo 3 kg ali 5 kg uteži in jih trikrat potegnili v enaki smeri potega.



Slika 3: Mehanska aktivacija mikrokapsul s potegom uteži
Figure 3: Mechanical activation of microcapsules with weight pulling test

Ovrednotenje funkcionalizacije papirja

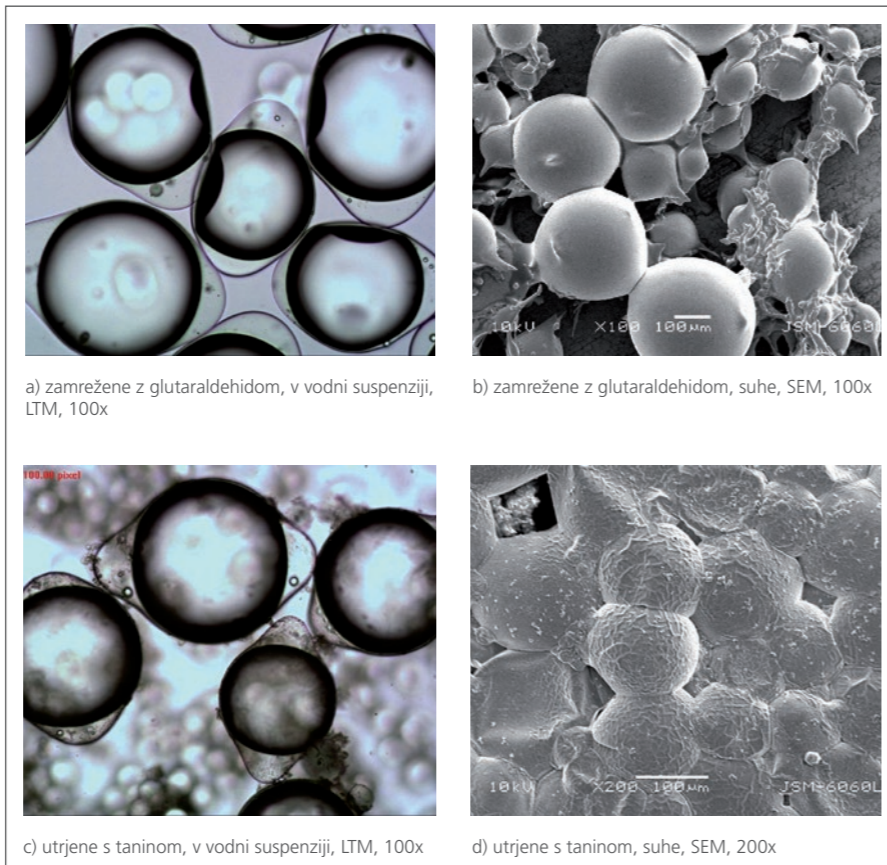
Morfologijo mikrokapsul in premazanih papirjev pred in po aktivaciji smo preučevali pod svetlobnim mikroskopom (LTM) in vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM). Odišavljenost papirja in trajnost izdelka smo preverjali po mehanski aktivaciji v različnih časovnih obdobjih, od pol ure do 10 let. Protimikrobno učinkovitost smo ovrednotili po modificirani metodi na agarnih ploščah v petrijevkah, na testnih organizmih *Escherichia coli* in *Saccharomyces cerevisiae*, v nepremazanih papirnih matricah in v papirjih premazanih s formulacijami mikrokapsul z eteričnim oljem [5].

REZULTATI Z RAZPRAVO

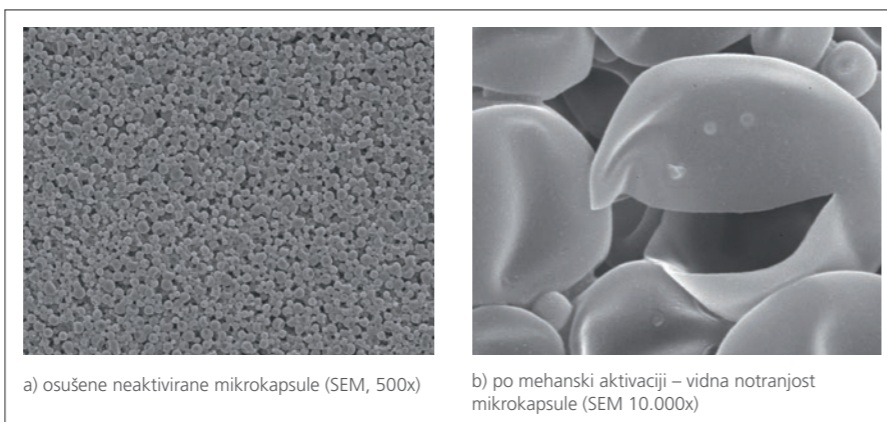
S kompleksno koacervacijo želatine in gumi arabike smo uspešno izdelali mikrokapsule eteričnega olja v dveh izvedbah – zamrežene z glutaraldehidom in utrjene s kostanjevim taninom, v velikosti 50 do 150 μm (slika 4). Ovojnice so iz naravnega materiala, prozorne in elastične, podobne celicam; ob stiku in sušenju se kroglaste oblike prilagodijo. Ovojnice zamrežene z glutaraldehidom so trdnjše; ovojnice utrjene s taninom ohranjajo veliko elastičnost. Mikrokapsule obeh tipov dobro prenesejo sušenje na zraku in so odporne v vakuumu, ki je potreben za SEM posnetke (slika 4).

Po postopku *in situ* polimerizacije smo uspešno izdelali mikrokapsule z eteričnimi olji sivke citronele, žajblja, evkaliptusa, čajevca in rožmarina. Po končani sintezi so v obliki 30–35 % belih vodnih suspenzij primerne za neposredno industrijsko premazovanje na papir. Mikrokapsule so lepih sferičnih oblik z značilno gladko površino in velikosti 1–10 μm , kot je razvidno s slike 5.

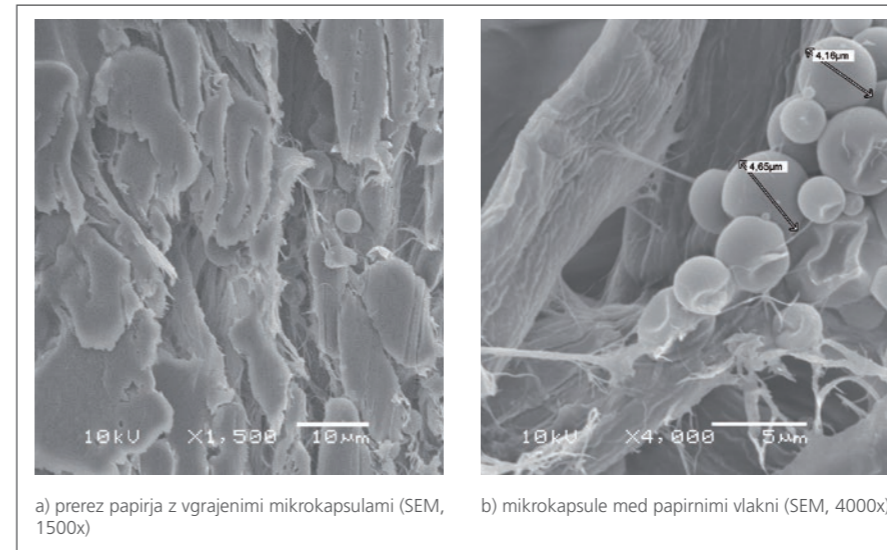
Mikrokapsule smo uspešno vgradili v papirno snov (slika 6) in jih s površinskim klejenjem/premazovanjem nanесли na papir (Slika 7).



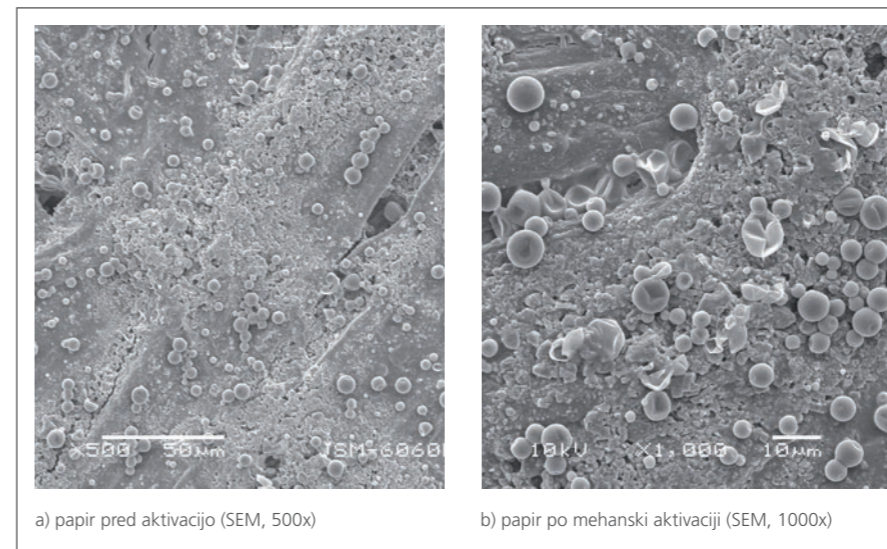
Slika 4: Mikrokapsule z eteričnim oljem citronele, izdelane po postopku kompleksne koacervacije želatine in gumi arabike
Figure 4: Microcapsules with the essential oil of citronella produced by complex coacervation of gelatine and gum arabic



Slika 5: Mikrokapsule z eteričnimi olji, izdelane po postopku *in situ* polimerizacije.
Figure 5: Microcapsules with essential oils produced by *in situ* polymerisation



Slika 6: ISP mikrokapsule z eteričnim oljem, vgrajene v papirno snov
Figure 6: ISP microcapsules with essential oil incorporated into the paper pulp



Slika 7: Površinski nanos ISP mikrokapsul z eteričnim oljem na papirju, nanos 2 g/m²
Figure 7: Paper coating with ISP microcapsules with essential oil (2 g/m²)

Testiranje odišavljenega papirja z eteričnim oljem sivke je pokazalo, da se še po desetih letih pod pritiskom iz mikrokapsul sprosti eterično olje s svojo značilno aromo.

Testi antimikrobnosti so potrdili antimikrobno delovanje eteričnega olja citronele po mehanski aktivaciji na papirju na testirane mikroorganizme *E. coli* in *S. cerevisiae*. Pri papirjih z nanosom 30 g/m² mikrokapsul s citronele oljem po 24 urah inkubacije ni bilo opaziti nobene rasti testnih mikroorganizmov.

4 ZAKLJUČKI

Mikrokapsuliranje eteričnih olj je bilo uspešno po obeh postopkih – s kompleksno koacervacijo želatine in gumi arabike in z *in situ* polimerizacijo aminoaldehydskih smol. Izdelane koacervatne mikrokapsule so večje (50 do 150 μm), ovojnice so iz naravnega materiala, elastične, delno prepustne, ob stiku tvorijo strukture, podobne celicam v

tkivu. Mikrokapsule po *in situ* postopku z aminoaldehydno ovojnico so bistveno manjše (1 do 10 μm), ovojnice so trdne, obstojne in neelastične, kroglasto obliko ohranjajo tudi ob dotiku in med sušenjem. Mikrokapsule obeh tipov dobro prenesejo sušenje na zraku in so odporne v vakuumu, ki je potreben za SEM posnetke. Koacervatne mikrokapsule so primernejše za aplikacije, kjer so zaželeni povsem naravni materiali in postopno sproščanje eteričnega olja. *In situ* mikrokapsule so idealne za izdelke, kjer je s tehnološkega vidika potrebno doseganje dimenzij pod 10 μm , ter za izdelke, kjer je predvideno dolgotrajno shranjevanje eteričnega olja in načrtna sprostitvev z mehansko aktivacijo ob uporabi izdelka.

Nanašanje mikrokapsul na papir se je izkazalo tehnološko primernejše in bolj smiselno kot vključevanje mikrokapsul v papirno snov.

Stopnja protimikrobne učinkovitosti je odvisna predvsem od izbranega eterič-

nega olja in količine nanosa na papir. Z večjimi nanosi (>20–30 g/m²) je možno doseganje visoke stopnje protimikrobnosti za bakterije in kvasovke.

Z uporabo tehnologij mikrokapsuliranja lahko dodamo papirju kot osnovnemu nosilcu različne funkcionalne lastnosti. Mikrokapsule občutljive na pritisk omogočajo kontrolirano sproščanje eteričnega olja in časovno/ciljno usmerjeno delovanje. S tem spremenijo papir v atraktiven produkt s posebnimi lastnostmi – efektom odišavljenosti, aromaterapije, ali pa zaščite proti mikroorganizmom. Razvite mikrokapsulirane oblike eteričnih olj so namenjene uporabi v različnih izdelkih, zlasti pa kot funkcionalni dodatek za papirno in kartonsko embalažo. Izbrana »esenca« oz. vonj lahko potencialno predstavlja zaščitni znak inovativnih produktov. Z izborom koacervacijske tehnologije mikrokapsuliranja se lahko končen produkt deklarira tudi kot popolnoma naraven in človeku okolju prijazen.

Zahvala.

Del raziskave je bil izveden v okviru razvojno-raziskovalnega programa CEL. KROG: »Izkoriščanje potenciala biomase za razvoj naprednih materialov in bio-osnovanih produktov« (številka pogodbe: OP20.00365), sofinancirano s strani Republike Slovenije, Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport in Evropske Unije, Evropski sklad za regionalni razvoj, 2016–2020.

Literatura

1. DEASY P. B. *Microencapsulation and related drug processes*. New York; Basel: M. Dekker, 1984, 361 str.
2. ARSHADY R. in BOH B. *Microcapsule patents and products*. London: Citus book, 2003, 320str.
3. GREEN B. K. in SCHLEICHER L. *Oil-containing microscopic capsules and method of making them*. US 2800457, 1957, NCR.
4. BOH B. *Microencapsulation technology applications: with special reference to biotechnology: developing support for introducing knowledge intensive technologies*. V: KORNHAUSER, Aleksandra (ur.), DASILVA, Edgar (ur.). *The integrating triangle: research - education - development: a challenge for higher education*. Ljubljana: International Centre for Chemical Studies: Slovenian National Commission for Unesco, 1996, str. 51-76.
5. PONCELET D., BOH B. *Microcapsules deliver*. *Chem Ind-London*, 2008, št. 2, str. 23-25.
6. ŠUMIGA, B.; ŠUMIGA, B.; RAVNIJAK, D.; BOH PODGORNIK, B. *Antimicrobial Paper Coatings Containing Microencapsulated Cymbopogon citratus Oil*. *Coatings* 2019, 9, 470

¹Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Aškerčeva 12, Ljubljana,
²Inštitut za celulozo in papir, Bogiščeva 8, Ljubljana